

12.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年10月 6日

RECD: 26 AUG 2004

出願番号 Application Number: 特願2003-347193  
[ST. 10/C]: [JP2003-347193]

WIPO PCT

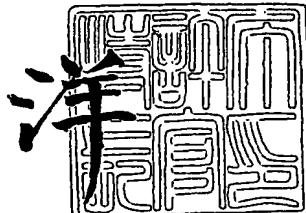
出願人 Applicant(s): 株式会社フジクラ

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八月



**【審査類名】** 特許願  
**【整理番号】** 20030727  
**【提出日】** 平成15年10月 6日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H01L 31/04  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目 5番 1号 株式会社フジクラ内  
 【氏名】 白井 弘紀  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目 5番 1号 株式会社フジクラ内  
 【氏名】 田辺 信夫  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目 5番 1号 株式会社フジクラ内  
 【氏名】 松井 浩志  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1丁目 5番 1号 株式会社フジクラ内  
 【氏名】 江連 哲也  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000005186  
 【氏名又は名称】 株式会社フジクラ  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100064908  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 志賀 正武  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100108578  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 高橋 詔男  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100089037  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 渡邊 隆  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100101465  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 青山 正和  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
 【出願番号】 特願2003-200626  
 【出願日】 平成15年 7月23日  
**【国等の委託研究の成果に係る記載事項】** 平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、「革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発」委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 008707  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704943

## 【審査請求】特許請求の範囲

## 【請求項1】

イオン性液体（A）と、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含むことを特徴とする電解質組成物。

## 【請求項2】

イオン性液体（A）と、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含み、ゲル状をなしていることを特徴とする電解質組成物。

## 【請求項3】

前記酸化物半導体粒子（B）が、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Al_2O_3$ からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である請求項1又は2に記載の電解質組成物。

## 【請求項4】

前記 $TiO_2$ が、酸化チタンナノチューブまたは酸化チタンナノ粒子のいずれかもしくはこれらの混合物である請求項3に記載の電解質組成物。

## 【請求項5】

前記導電性粒子が、カーボンを主体とする物質からなる請求項1～4のいずれかに記載の電解質組成物。

## 【請求項6】

前記カーボンを主体とする物質が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、カーボンブラックのうちから選択される1種または2種以上の混合物である請求項5に記載の電解質組成物。

## 【請求項7】

前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物である請求項5に記載の電解質組成物。

## 【請求項8】

前記導電性粒子（C）を含まない場合、前記酸化物半導体粒子（B）の配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上50質量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の電解質組成物。

## 【請求項9】

前記導電性粒子（C）を含む場合、前記酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上50質量%以下である請求項1～7のいずれかに記載の電解質組成物。

## 【請求項10】

前記導電性粒子（C）を含まない場合、前記酸化物半導体粒子（B）の配合量がイオン性液体（A）に対し0.05質量%以上50質量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の電解質組成物。

## 【請求項11】

前記導電性粒子（C）を含む場合、前記酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量がイオン性液体（A）に対し0.05質量%以上50質量%以下である請求項1～7のいずれかに記載の電解質組成物。

## 【請求項12】

電解質として請求項1～11のいずれかに記載の電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子。

## 【請求項13】

色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上有する作用極と、この作用極に対して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項1～11のいずれかに記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子。

## 【請求項14】

色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項1～11のいずれかに記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

## 【審査名】明細書

【発明の名称】電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる電解質組成物、これを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツエルらにより開発されたものであり、変換効率が高く、製造コストが安い等の利点をもち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている（例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献1参照）。

色素増感太陽電池の概略構成は、透明な導電性の電極基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子（ナノ粒子）からなり、光増感色素が担持された多孔質膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、これら作用極と対極との間に、酸化還元対を含有する電解質が充填されたものである。この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、作用極と対極との間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する。

電解質としては、 $I^- / I_3^-$ などの酸化還元対をアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液を用いることが一般的である。この他、不揮発性のイオン性液体を用いた構成、液状の電解質を適当なゲル化剤でゲル化させ、凝固体化した構成、p型半導体などの固体半導体を用いた構成などが知られている。

## 【0003】

イオン性液体は、常温溶融性塩ともよばれ、室温付近を含む広い温度範囲において安定な液体として存在し、陽イオンおよび陰イオンからなる塩である。イオン性液体は、蒸気圧が極めて低く、室温では実質的に殆ど蒸発しないので、一般的な有機溶媒のように揮発や引火の心配がないことから、揮発によるセル特性の低下を解決する方法として提案されている（例えば、非特許文献2参照）。

また、電解質として、電解液（液状）を用いた場合、製造工程やセル破損時に、電解液が露出して漏れ出す（液漏れ）おそれがある。液漏れ対策として、適当なゲル化剤を添加することも試みられている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特許第2664194号公報

【特許文献2】特開2001-160427号公報

【特許文献3】特開2002-184478号公報

【非特許文献1】ミカエル・グレッツエル (M. Graetzel) ら、ネイチャー (Nature) 誌、(英国)、1991年、第737号、p. 353

【非特許文献2】エヌ・パパゲオルギウ (N. Papageorgiou) ら、ジャーナル・オブ・ジ・エレクトロケミカル・ソサエティ (J. Electrochem. Soc.)、(米国)、1996年、第143(10)号、p. 3099

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしイオン性液体はアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液と比べて溶液抵抗が高いという問題点がある。

また従来のゲル状電解質に用いられたゲル化剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、アミノ酸誘導体などがある。しかしながら、これらのゲル化剤は、電気抵抗が非常に高い電気絶縁体であるため、ゲル化剤を添加しない場合に比べて、光電変換素子の変換効率が著しく低くなるという問題がある。

## 【0005】

本発明は前記事情に鑑みてなされ、光電変換素子の電解質として用いた際に光電変換効率が液状電解質（電解液）と比べて遜色ない電解質組成物またはゲル状電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成するため、本発明は、イオン性液体（A）と、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含むことを特徴とする電解質組成物を提供する。

また本発明は、イオン性液体（A）と、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含み、ゲル状をなしていることを特徴とする電解質組成物を提供する。

本発明の電解質組成物において、前記酸化物半導体粒子（B）は、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Al_2O_3$ からなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。前記 $TiO_2$ は、酸化チタンナノチューブまたは酸化チタンナノ粒子のいずれかもしくはこれらの混合物であることが好ましい。

また前記導電性粒子は、カーボンを主体とする物質からなることが好ましい。さらに前記カーボンを主体とする物質は、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、カーボンブラックのうちから選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。また前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブのいずれかもしくはこれらの混合物であることが好ましい。

本発明の電解質組成物において、前記導電性粒子（C）を含まない場合、前記酸化物半導体粒子（B）の配合量は電解質組成物全量に対し0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子（C）を含む場合、前記酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量が電解質組成物全量に対し0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

本発明の電解質組成物において、前記導電性粒子（C）を含まない場合、前記酸化物半導体粒子（B）の配合量がイオン性液体（A）に対し0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子（C）を含む場合、前記酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量がイオン性液体（A）に対し0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

【0007】

また本発明は、電解質として前記電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに本発明は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子を提供する。

また本発明は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、イオン性液体をゲル化して、導電性の高いゲル状電解質を得ることができる。このような電解質組成物を光電変換素子の電解質として用いることにより、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、電解質組成物の性状がゲル状であり、流動性に乏しいので、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性、耐久性、取扱い性などに優れたものとなる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の電解質組成物は、イオン性液体（A）と酸化物半導体粒子（B）とを含むか、あるいはイオン性液体（A）と酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含んでいい。また好ましい実施形態において、本発明の電解質組成物は、ゲル状をなしている。

## 【0010】

本発明の電解質組成物は、第1の必須成分としてイオン性液体（A）を含んでいる。

イオン性液体（A）としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温溶融性塩が例示される。常温溶融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。常温溶融性塩のアニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{F}^-$ （ $\text{HF}$ ） $_{n-}$ 、ピストリフルオロメチルスルホニルイミド[ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ]、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

イオン性液体（A）の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはピストリフルオロメチルスルホニルイミドイオン等からなる塩類を挙げることができる。

## 【0011】

本発明の電解質組成物は、第2の必須成分として、酸化物半導体粒子（B）を含んでいる。

酸化物半導体粒子（B）における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で半導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素／ヨウ化物イオンや臭素／臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

## 【0012】

このような酸化物半導体粒子（B）としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましい。

酸化物半導体粒子（B）としては、特に二酸化チタン微粒子（ナノ粒子またはナノチューブ）が特に好ましい。

酸化物半導体粒子（B）の平均粒径は、2 nm～1 000 nm程度が好ましい。二酸化チタンナノ粒子の平均粒径は、1 nm～1  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

二酸化チタンナノチューブは、直径が約5 nm～20 nm、長さが約10 nm～10  $\mu\text{m}$ のチューブ状の酸化チタンである。

## 【0013】

本発明の電解質組成物は、任意成分として導電性粒子（C）を配合することができる。

導電性粒子（C）としては、良導体や半導体など、導電性を有する粒子が用いられる。導電性粒子の比抵抗の範囲は、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

導電性粒子（C）における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で酸化皮膜（絶縁皮膜）等を形成して導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素／ヨウ化物イオンや臭素／臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

## 【0014】

このような導電性粒子（C）としては、カーボンを主体とする物質からなるものが挙げられ、具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、カーボンブラックなどの粒子が例示できる。これらの物質の製造方法はいずれも公知であり、また、市販品を用いることもできる。

カーボンナノチューブは、グラフェンシートが円筒形状または円錐台形状に形成された筒状構造を有する。詳しくは、グラフェンシートが1層である単層カーボンナノチューブ（SWCNT：single-wall carbon nanotubes）や、グラフェンシートが多層（2層以上）である多層カーボンナノチューブ（MWCNT：multi-wall carbon nanotubes）などがある。

これらの物質は、酸化還元対に使用し得るヨウ素や臭素等の酸化剤に対する安定性に優れ、本発明の電解質組成物における導電性粒子（C）として、好適に使用できる。

前記導電性粒子（C）は、1種類を単独で使用してもよく、また、複数種類を複合して用いることもできる。

#### 【0015】

前記各粒子の好適なサイズとしては、単層カーボンナノチューブの場合、直径が約0.5 nm～10 nm、長さが約10 nm～1 μmのものが好ましい。多層カーボンナノチューブの場合、直径が約1 nm～100 nm、長さが約50 nm～50 μmのものが好ましい。カーボンファイバの場合、直径が約50 nm～1 μm、長さが約1 μm～100 μmのものが好ましい。カーボンブラックの場合、粒径が約1 nm～500 nmのものが好ましい。

#### 【0016】

前記導電性粒子（C）を含まない場合、前記酸化物半導体粒子（B）の配合量は、電解質組成物全量に対し、0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。特に、0.05質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

また前記導電性粒子（C）を含む場合、前記酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量は、電解質組成物全量に対し0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。特に、0.05質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との配合量を前記範囲内とすることで、イオン性液体（A）を含む電解液をゲル化させることができ、製造工程やセル破損時に、電解質組成物が露出しても液漏れするおそれがない。

酸化物半導体粒子（B）の配合量または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量が電解質組成物全量に対して0.05質量%未満では、イオン性液体がゲル化せず、破損時などに液漏れ等のおそれがある。一方、酸化物半導体粒子（B）の配合量または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）との合計配合量が電解質組成物全量に対して50質量%を超えると、粒子（B）または（B）と（C）がイオン性液体をすべて吸収してしまい、電解質として機能しなくなるおそれがある。

酸化物半導体粒子（B）がナノ粒子である場合、前記（B）又は（B）+（C）の好ましい配合量は、0.05質量%以上10質量%以下である。また、前記（B）又は（B）+（C）のより好ましい配合量は、電解質組成物全量に対して1質量%程度である。

酸化物半導体粒子（B）がナノチューブである場合、前記（B）又は（B）+（C）の好ましい配合量は、0.05質量%以上50質量%以下である。また、前記（B）又は（B）+（C）のより好ましい配合量は、電解質組成物全量に対して10質量%程度である。

#### 【0017】

本発明の電解質組成物には、必須の成分ではないが、酸化還元対（レドックス対）を添加することができる。酸化還元対は、電解質組成物が色素増感太陽電池などに適用される場合、添加することが好ましい。

酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素/ヨウ化物イオン、臭素/臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩な

どを単独または複合して用いることができる。

酸化還元対を溶解するための有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

本発明の電解質組成物には、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなどの各種添加物や溶媒を、電解質組成物の性状や特性を損なわない範囲内で添加することができる。

#### 【0018】

前記各成分を用いて本発明の電解質組成物を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、イオン性液体（A）に酸化還元対などの添加物を添加して電解液を得たのち、この電解液に前記酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを均一に混合してゲル化させる方法がある。電解液と粒子（B）、（C）との混合には、公知の適当な搅拌装置、混合装置、遠心分離機などを用いることができる。

#### 【0019】

本発明の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。

従来のゲル状電解質で用いられたポリマーなどのゲル化剤の場合、電気抵抗が高く、ゲル化すると電解質の導電性が低下して光電変換素子の光電変換特性が悪くなる問題があつた。これに対して、本発明の電解質組成物では、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とが電荷移動の役割を担うことができ、電解液が酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とによりゲル化されているので、ゲル化により得られたゲル状電解質組成物の導電性が良好となり、液状電解質を用いた場合と比べても遜色のない光電変換特性が得られる。また、ゲル状であるので、製造工程やセル破損時などで電解質組成物が露出しても漏れ出す（液漏れ）おそれがなく、生産性や取扱い性に優れる。

#### 【0020】

次に、前記電解質組成物を用いた光電変換素子の実施形態について説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態として、色素増感太陽電池の概略構成例を示す断面図である。

この色素増感太陽電池1は、透明電極基板2上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜5を有する作用極6と、この作用極6に対向して設けられた対極8とを備え、これらの作用極6と対極8との間には、前記電解質組成物を充填して電解質層7が形成されている。

#### 【0021】

透明電極基板2は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基材4の上に、導電材料からなる導電層3を形成したものである。

透明基材4の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリカーボネート（P C）、ポリエーテルスルホン（P E S）などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

#### 【0022】

導電層3としては、透明電極基板2の光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム（I T O）、酸化スズ（S n O<sub>2</sub>）、フッ素添加酸化スズ（F T O）などの透明な酸化物半導体を単独で、もしくは複数種類を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、使用目的に適合する適当な材料を選択して用いればよい。また、酸化物半導体多孔質膜5や電解質層7からの集電効率を向上するため、透明電極基板2の光透過率を著しく損なわない範囲の面積率で、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどからなる金属配線層を併用してもよい。金属配線層を用いる場合、格子状、縞状、樹状などのパターンとして、透明電極基板2になるべく均一に光が透過するように配設するとよい。

導電層3を形成する方法としては、導電層3の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITOなどの酸化物半導体から導電層3を形成する場合、スパッタ法、CVD法、SPD法（スプレー熱分解堆積法）、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、0.05μm～2.0μm程度の膜厚に形成される。

#### 【0023】

酸化物半導体多孔質膜5は、二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）、酸化タンゲステン（WO<sub>3</sub>）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化ニオブ（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）などの1種または2種以上を複合させた平均粒径1～1000nmの酸化物半導体微粒子を主成分とし、厚さが0.5～5.0μm程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜5を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調製できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンドルコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板2を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板2上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

#### 【0024】

酸化物半導体多孔質膜5に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ビビリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

#### 【0025】

対極8としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものを用いることができる。また、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとすることもできる。

このような対極8を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成する方法でもよい。

#### 【0026】

前記電解質組成物からなる電解質層7を作用極6の上に形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記電解質組成物を作用極6上に少量ずつ滴下する方法が挙げられる。これにより、電解質組成物を作用極6上にキャストしたときに、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜5の空隙中に良好に浸透させて充填することができる。

以上のようにして得られる本発明の光電変換素子は、電解質組成物の性状がゲル状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

また本発明の色素増感太陽電池は、前記光電変換素子を有するものなので、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

## 【実施例】

## 【0027】

## &lt;電解質組成物の調製&gt;

イオン性液体（A）として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドを用い、このイオン性液体に適量のヨウ素およびヨウ化リチウムと4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有する電解液を調製した。

## 【0028】

前記電解液に酸化物半導体粒子（B）として、平均粒径2 nm～1000 nmの二酸化チタン（表1中、 $TiO_2$ と記す。）のナノ粒子を電解液全量に対し1質量%となるように加え（実施例1）、または二酸化チタンのナノ粒子と、導電性粒子（C）としてカーボンナノチューブ（表1中、CNTと記す。）とを、表1中に記す配合量で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し1質量%となるように加え（実施例2～10）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例1～10の電解質組成物を得た。

なお、カーボンナノチューブとしては単層カーボンナノチューブ（表1中、SWCNTと記す。）と多層カーボンナノチューブ（表1中、MWCNTと記す。）とを用い、これらを表1中に記す配合量で用いた。表1中、 $TiO_2$ 、SWCNT及びMWCNTの各欄の数値は、これら粒子の合計配合量（電解液全量に対し1質量%）における各粒子の配合比を質量%で表している。

## 【0029】

前記電解液に酸化物半導体粒子（B）として、酸化チタンナノチューブを、電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例11）、または、酸化チタンナノチューブと酸化チタンナノ粒子とを表2中に示す配合量で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例12～14）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例11～14の電解質組成物を得た。

## 【0030】

前記電解液に酸化物半導体粒子（B）としての酸化チタンナノチューブと、導電性粒子（C）としてのカーボンナノチューブ（CNT）とを、表3中に示す配合量で混合し、これらの合計配合量が電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例15～17）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例15～17の電解質組成物を得た。実施例15～17では、カーボンナノチューブとして、MWCNTを用いた。

## 【0031】

## &lt;実施例に係る光電変換素子の作製&gt;

透明電極基板として、100 mm×100 mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この透明電極基板2のFTO膜（導電層）側の表面に、平均粒径20 nmの酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、450 °Cにて1時間加熱処理することにより、厚さ7  $\mu$ mの酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、ルテニウムピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に1晩浸漬して色素を担持させ、作用極を作製した。また、対極として、白金からなる電極層をスパッタ法により設けたFTOガラス電極基板を用意した。

電解質層を作作用極上に形成するため、ゲル化した前記電解質組成物を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に少量ずつ滴下し、さらに前記対極を強く押しつけながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。以上の手順により、実施例の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

## 【0032】

## &lt;比較例1に係る試験セルの作製&gt;

作用極および対極としては、前記実施例に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体〔1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド〕を調製して用いた。この電解液は、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒

子（B）と導電性粒子（C）とが添加されていないこと以外、実施例の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例1の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

## 【0033】

## &lt;比較例2に係る試験セルの作製&gt;

作用極および対極としては、前記実施例に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、四級化イミダゾリウム-ヨウ化物、ヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを含有するアセトニトリル溶液を調製して用いた。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例1の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

## 【0034】

## &lt;試験セルの光電変換特性&gt;

前記のそれぞれの試験セルの光電変換特性を測定した。それぞれの試験セルについて、変換効率を表1～3に示す。なお、実施例11の結果は、表2と表3に重複して載せていく。また、比較例1の結果は、表1、表2、表3に重複して載せていく。

## 【0035】

## 【表1】

	TiO <sub>2</sub>	CNT		性状	変換効率 (%)
		SWCNT	MWCNT		
実施例 1	100	-	-	ゲル状	5.0
実施例 2	80	20	-	ゲル状	4.7
実施例 3	50	50	-	ゲル状	4.5
実施例 4	20	80	-	ゲル状	4.3
実施例 5	80	-	20	ゲル状	4.7
実施例 6	50	-	50	ゲル状	4.8
実施例 7	20	-	80	ゲル状	4.3
実施例 8	80	10	10	ゲル状	4.9
実施例 9	60	20	20	ゲル状	4.9
実施例10	20	40	40	ゲル状	4.7
比較例 1	イオン性液体のみ			液状	4.1
比較例 2	酸化還元対のアセトニトリル溶液			液状	5.5

## 【0036】

【表2】

	酸化チタンナノチューブ	酸化チタンナノ粒子	性状	変換効率(%)
実施例11	100%	0%	ゲル状	5.1
実施例12	80%	20%	ゲル状	5.2
実施例13	50%	50%	ゲル状	5.0
実施例14	20%	80%	ゲル状	5.5
比較例1	イオン性液体のみ		液状	4.1

【0037】

【表3】

	酸化チタンナノチューブ	カーボンナノチューブ	性状	変換効率(%)
実施例11	100%	0%	ゲル状	5.1
実施例15	80%	20%	ゲル状	5.5
実施例16	50%	50%	ゲル状	5.3
実施例17	20%	80%	ゲル状	5.5
比較例1	イオン性液体のみ		液状	4.1

【0038】

前記結果に示すように、本発明に係る実施例1～17の試験セルによれば、電解質の性状がゲル状でありながら、液状電解質（電解液）を用いた場合と遜色のない、高い変換効率が得られた。例えば特許文献3に電解質をゲル化した場合の光電変換素子の初期の変換効率が2.0%と記載されているように、従来、ゲル化した電解質を用いると、電解液を用いた場合に比べて変換効率が著しく低くなっていたが、本発明ではそのようなことは起こらなかった。従って、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを用いて電解液（イオン性液体等）をゲル化したことによる効果は明らかである。

とりわけ、酸化物半導体粒子（B）として酸化チタンナノチューブを用いた実施例11～17の試験セルは、変換効率が特に高い傾向を示した。

#### 【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。その他、電気的または電気化学的な作用を有する各種素子の電解質としても有用性が期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【0040】

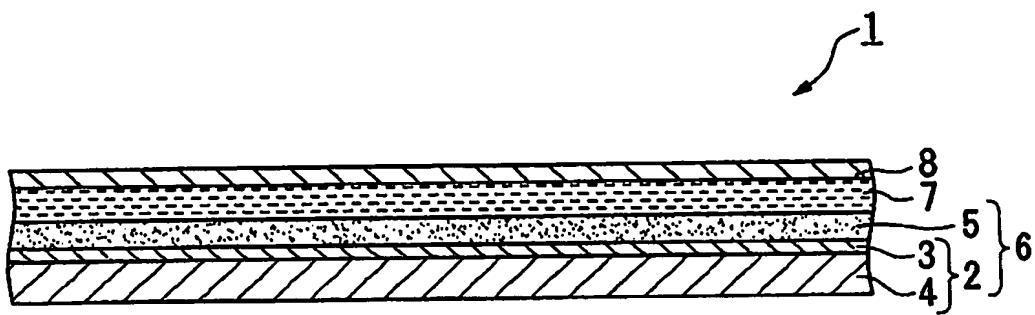
【図1】本発明の光電変換素子の一例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0041】

1…色素増感太陽電池（光電変換素子）、2…電極基板、5…色素担持された酸化物半導体多孔質膜、6…作用極、7…電解質層、8…対極。

【書類名】 図面  
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 光電変換素子の変換効率が液状電解質と比べて遜色ないゲル状電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池を提供する。

【解決手段】 イオン性液体（A）と、酸化物半導体粒子（B）または酸化物半導体粒子（B）と導電性粒子（C）とを含むことを特徴とする電解質組成物。該電解質組成物はゲル状をなしていることが好ましい。酸化物半導体粒子（B）としては二酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化ニオブからなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましい。二酸化チタン（ $TiO_2$ ）としては、酸化チタンナノチューブまたは酸化チタンナノ粒子のいずれかもしくはこれらの混合物が好ましい。導電性粒子（C）としてはカーボンナノチューブなどのカーボンを主体とする物質が好ましい。

【選択図】 図1

特願 2003-347193

出願人履歴情報

識別番号 [000005186]

1. 変更年月日 1992年10月 2日

[変更理由] 名称変更

住所 東京都江東区木場1丁目5番1号  
氏名 株式会社フジクラ